الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

ثانويات : سعيد موزارين - سمروني 2 -زوبيدة ولد قابلية - الياس دريش- محمد صالح الوانشي - احمد بوعمران- بعلي شريف – محمد زيتوني (جزائر غرب) المقراني - حسيبة بن بوعلي- صالح زعموم- عمر راسم(جزائر وسط) + محمد الديسي (بوسعادة) + قرين أحمد (بويرة) + حسين بولوداني (سكيكدة) .

امتحان بكالوريا تجريبي للتعليم الثانوي . دورة : ماي 2022

اختبار في مادة التكنولوجيا (هندسة الطرائق) المدة: 04 سا 30 د

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين :

الموضـــــوع الأول

التمرين الأول : (5 ن)

الستيران S مونومير أروماتي ذو صيغة مجملة C_8H_8 يدخل في تحضير ' بولي ستيران PS ' ثالث أهم بوليمير من ناحية الاستخدام(الأواني المنزلية ، التغليف، عوازل صوتية وحرارية ... الخ) .

1. اكتب الصيغة نصف المفصلة للستيران .
2. اكتب معادلة تحضير البولي ستيران، ثم حدد نوع البلمرة ؟

يدخل الستيران S في تحضير α-حمض أميني فينيل ألانين Phe ذو السلسلة الجانبية ($-CH_2-C_6H_5$) وفق سلسلة التفاعلات التالية :

① تفاعل S مع حمض البروم في وجود البيروكسيد يعطي المركب A .

② تفاعل A مع المغنيزيوم في وجود الإيثر الجاف يعطي المركب B .

③ يتفاعل B مع ثنائي أكسيد الكربون المتبوع بالإماهة الحامضية ينتج C ونواتج اخرى

④ معالجة المركب C بواسطة الكلور الثنائي Cl_2 في وجود uv يعطي D وحمض الكلور

⑤ يتفاعل المركب D مع NH_3 ليعطي فينيل ألانين Phe وحمض الكلور.

3. أعط الصيغة نصف المفصلة لـ Phe مع ذكر صنفه .
4. أعد كتابة التفاعلات السابقة مع إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة.
5. اقترح طريقة لتحضير حمض البنزويك انطلاقا من المركب C .
6. ما صنف و اسم التفاعل رقم 4 .
7. إذا علمت أن $pKa_1=1.83$ و $pHi=5.48$ للفينيل ألانين Phe .

أ. احسب قيمة pKa_2 للحمض الاميني Phe .

ب. اكتب الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الببتيد التالي : فينيل ألانيل سيستيئيل ألانين .

ج. أعط صيغة هذا البيبتيد عند $pH = 12$.

	-R	pKa_1	pKa_2	pKa_R
الانين	$-CH_3$	2.34	9.69	--
سيستيئين	$-CH_2-SH$	1.96	10.28	8.18

H : 1g/mol   C : 12 g/mol   O : 16 g/mol

التمرين الثاني: (5 ن)

بروم الايثيل C_2H_5Br سائل عديم اللون، عديم الانحلالية في الماء، كثافته $d= 1.46$ و $Teb = 39°C$.

يتم تحضيره مخبريا بمعالجة الإيثانول ببروميد البوتاسيوم في وجود H_2SO_4 باستخدام المواد و الأدوات المعطاة في الجدول التالي:

الأدوات	المواد
دورق كروي ، مكثف ، مسخن كروي ، حبابة ابانة - بيشر- ماصات مدرجة - إجاصة ماصة - دوارق استقبال - مخبار مدرج - حامل عام.	H_2SO_4.....(d=1.83)...........................50ml كحول إيثيلي (95°,d=0.8)..................30 ml بروميد البوتاسيوم KBr ....20g جليد - ماء مقطر.

1. أكتب معادلة تفاعل تحضير بروم الايثيل انطلاقا من المواد المعطاة في الجدول.
2. اعتمادا على ما درست في القسم، والجدول المعطى أعلاه ، اختر الاجابة الصحيحة :

أ. الجهاز المستعمل لتحضير بروم الايثيل في المرحلة الاولى هو :

التسخين الارتدادي	الاستخلاص بالابانة	التقطير العادي

ب. دور حمض الكبريتيك في المرحلة 01 من التجربة هو :

متفاعل	وسيط	مذيب

ت. دور حمض الكبريتيك في المرحلة 02 من التجربة هو :

متفاعل	وسيط	مذيب

ث. العملية التي تسمح بفصل طبقة بروم إيثيل عن الطبقة المائية هي :

الترشيح	الابانة	التقطير

3. اختر الاجابة الصحيحة مع التعليل.

أ- المتفاعل المحد هو :

KBr	C_2H_5OH

ب. اذا علمت ان حجم بروم الايثيل النقي المتحصل عليه هي $V_{P(C_2H_5Br)} = 8.40$ mL ، فان الكتلة التجريبية النقية لـ C_2H_5Br المتحصل عليه هي :

$m_p = 12.20$ g	$m_p = 6.72$ g

ج. مردود تفاعل تحضير بروم الايثيل R هو :

R = 66.6%	R = 36.7 %

$C_2H_5OH = 46$ g/mol , $C_2H_5Br = 109$ g/mol , $KBr = 119$ g/mol

التمرين الثالث (5 ن) :

تتكون عينة زيت (X) من :

% 3 من حمض بالميتولييك (E)	% 1 حمض بالمتيك	% 44 ثنائي اوليين (DG)
% 52 ثلاثي غلسريد TG (قرينة تصبنه $Is_{(TG)} = 195.80$ وقرينة يوده $Ii_{(TG)} = 59.20$)		

علما:

حمض أولييك $C18:1\Delta^9$ / حمض بالمتيك $C_{16}H_{32}O_2$ / حمض بالميتولييك $C16:1\Delta^9$

1. ما نوع التماكب الفراغي لحمض بالميتولييك ؟ مثل متماكباته .
2. أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي غليسريد (DG) .
3. أعطى التحليل المائي لـ 1 مول من ثلاثي غليسريد (TG) 1مول من غليسرول و 1مول من حمض دهني (A) و 2مول من حمض دهني (B) .

حيث : اكسدة الحمض الدهني (B) بواسطة $KMnO_4$ في وجود H_2SO_4 تعطي :

- حمض احادي الوظيفة (C) نسبة الكربون فيه هي 68.35% .
- حمض ثنائي الوظيفة (D)، تعديل m =1g منه استلزم m' = 0.426g من هيدروكسيد الصوديوم.

أ. جد الصيغة نصف المفصلة للأحماض (A) ، (B) , (D) , (C) .

ب. ما هو عدد الصيغ المحتملة للثلاثي غليسيريد (TG) .

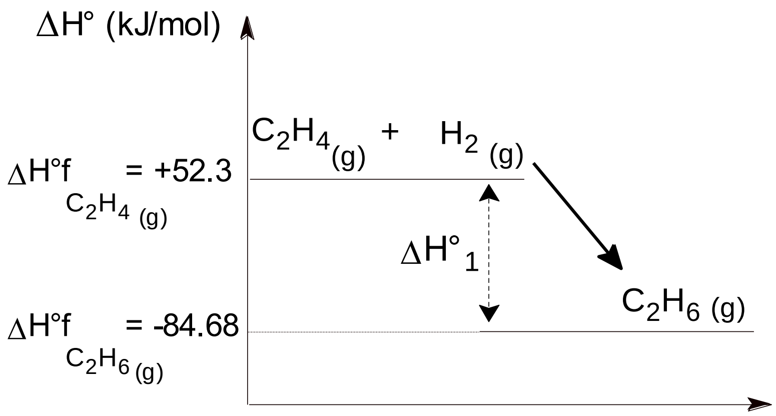
ج. أكتب معادلة تصبن الثلاثي غليسيريد (TG) (حيث A في الموضع β).

د. أعط تعريف قرينة تصبن، ثم أحسب قرينة التصبن للزيت (X).

C : 12 g/mol Na : 23 g/mol O : 16 g/mol H : 1 g/mol I : 127 g/mol KOH : 56 g/mol

التمرين الرابع : (5 ن)

1. يتم تفاعل هدرجة الايثن عند 25°C وفق التفاعل الموضح في المخطط التالي :



أ. جد قيمة $\Delta H°_1$.

ب. احسب قيمة الحرارة المولية عند حجم ثابت.

R = 8.314 J/K .mol

2. وازن معادلة احتراق الايثن ، ثم احسب انطالبي تفاعل احتراقه $\Delta H°_r$ عند 25°C :

$$C_2H_{4\,(g)} + \ldots O_{2\,(g)} \longrightarrow \ldots H_2O_{(l)} + \ldots CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°r = ?$$

علما ان:

1) $C_2H_{4\,(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6\,(g)}$ $\quad \Delta H°_1$

2) $H_{2\,(g)} + \frac{1}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta H°_2 = -242\ kJ\ .\ mol^{-1}$

3) $C_2H_{6\,(g)} + \frac{7}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow 3\ H_2O_{(l)} + 2\ CO_{2\,(g)}$ $\quad \Delta H°_3 = -\ 1559.32\ kJ\ .\ mol^{-1}$

$\Delta H°_{liq\,(H2O)} = -\ 44\ kJ\ /\ mol$

3. اذا علمت ان قيمة انطالبي تفاعل احتراق الايثن عند درجة حرارة T هي $\Delta H_T = -1314.78\ kJ\ /\ mol$

اوجد قيمة درجة الحرارة T علما أن $T > Tvap_{\,(H2O)}$

يعطى :

الجزيء	$CO_{2\,(g)}$	$C_2H_{4\,(g)}$	$O_{2\,(g)}$	$H_2O_{\,(l)}$	$H_2O_{\,(g)}$
C_p (J/ g.K)	0.86	1,55	0.92	4.18	1.86

H : 1g/mol C : 12 g/mol O : 16 g/mol $Tvap_{\,(H2O)}$ = 100°C $\Delta H°_{vap\,(H2O)} = +\ 44\ kJ\ /\ mol$

4. بالاعتماد على المعطيات التالية ، احسب انطالبي تشكل $C_2H_{4\,(g)}$ عند 298K ، يعطى :

الجزيء	$CO_{2\,(g)}$	$H_2O_{\,(l)}$
ΔH_f (kJ/mol)	-393	-286

5. احسب طاقة تشكل الرابطة C=C في الجزيء $C_2H_{4\,(g)}$ ، يعطى :

الرابطة	C−H	H−H
E (kJ/mol)	413	436

$\Delta H°_{Sub\,(C)} = 717\ kJ/mol$

انتهى الموضوع الأول

الموضـــــوع الثاني.

التمرين الأول : (6 ن)

الـ DEET مادة كيميائية تستعمل كطارد الحشرات تتواجد بالمبيدات وتسوق على شكل بخاخات او كريمات .

للحصول على المركب DEET يمكن اقتراح سلسلة التفاعلات التالية :

1) $A + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} B + HBr$

2) $B + Mg \xrightarrow{ROR} C$

3) $C + X \xrightarrow{H_2O} D + MgBr(OH)$

4) $D \xrightarrow[350°C]{Al_2O_3} E + H_2O$

5) $E \xrightarrow[2/\ H_2O]{1/\ O_3} F + CH_3COCH_3 + H_2O_2$

6) $F + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} G + HCl$

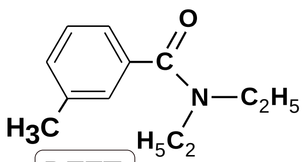
7) $G \xrightarrow{Zn\ /\ HCl} H + H_2O$

8) $H + Mg \xrightarrow{ROR} I$

9) $I + CO_2 \xrightarrow{H_2O} J + MgCl(OH)$

10) $J + PCl_5 \longrightarrow K + HCl + POCl_3$

11) $K + NH_3 \longrightarrow L + HCl$

12) $L + 2C_2H_5Cl \longrightarrow$  $+ 2\ HCl$

DEET

1. علما ان X مركب كربونيلي نسبة الأكسجين فيه 22.22% ويعطي نتيجة ايجابية مع كاشف طولنز. جد الصيغة العامة لـ X .
2. أوجد الصيغ نصف المفصلة لكل المركبات الكيميائية المجهولة.
3. الـ PABA مركب كيميائي يدخل في تركيبة المركبات الواقية من اشعة الشمس، نتحصل عليه انطلاقا من سلسلة تفاعلات للمركب F :
   - تفاعل المركب F مع $LiAlH_4$ المتبوع بالإماهة يعطي المركب M .
   - تفاعل المركب M مع حمض الأزوت HNO_3 في وجود H_2SO_4 فنتحصل على المركب N (PARA)
   - معالجة المركب N بواسطة القصدير Sn في وجود حمض الكلور لنتحصل على المركب O .
   - أكسدة O بواسطة بيكرومات البوتاسيوم المحمضة ينتج لنا PABA .

   أعد كتابة سلسلة التفاعلات التالية مع ايجاد صيغ M ، N ، O ، PABA .
4. بلمرة الـ PABA تعطي المركب P :
   - أ. أكتب معادلة البلمرة الحادثة مع ذكر نوع البلمرة.
   - ب. اعط مقطع وسطي من وحدتين بنائيتين من هذا البوليمير P .
   - ج. احسب درجة البلمرة لهذا البوليمير إذا علمت أن كتلته المولية المتوسطة هي **142800**g/mol

يعطى : N : 14 g/mol   C : 12 g/mol   H : 1 g/mol   O : 16 g/mol

التمرين الثاني : (7 ن)

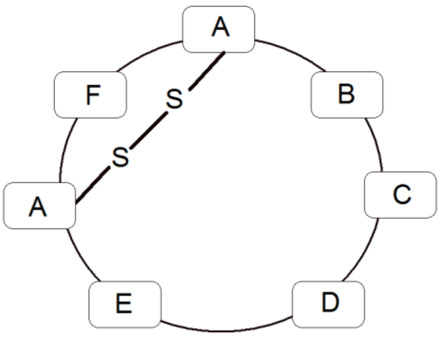
I. يدخل في تركيب ثنائي غليسيريد DG الحمضين الدهنيين A و B حيث :

- **A : حمض دهني كتلة KOH اللازمة لتعديل 1g منه هي 218,7mg ولا يتفاعل مع $KMnO_4$ في الوسط الحمضي.**
- **B : يتفاعل مع $KMnO_4$ في الوسط الحمضي فيعطي ناتجين، أحدهما أحادي الوظيفة الكربوكسيلية له 9 ذرات كربون، والآخر ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية ذو كتلة المولية M=188 g/mol .**

1. **جد الصيغة نصف المفصلة للحمضين A و B .**
2. **أعط الصيغة نصف المفصلة لثنائي غليسيريد DG حيث A و B في الموضعين α و β على الترتيب.**
3. **احسب قرينة التصبن $Is_{(DG)}$ وقرينة اليود $Ii_{(DG)}$ لثنائي الغليسيريد DG .**
4. **تتكون مادة دهنية Y قرينة تصبنها Is(Y) = 189.45 من 97% من ثنائي غليسيريد DG السابق DG و 03% من الحمض الدهني المشبع C.**
   - أ. **أحسب قرينة حموضة Ia(c) للحمض الدهني C .**
   - ب. **اوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني C .**

H : 1 g/mol O : 16 g/mol C : 12 g/mol I : 127 g/mol KOH : 56 g/mol

II. يعتبر البيتيد الحلقي ' P ' (Peptide cyclique) التالي المكون الأساسي لبعض المضادات الحيوية المستعملة للقضاء على البكتيريا والفطريات في النبات :



حيث :

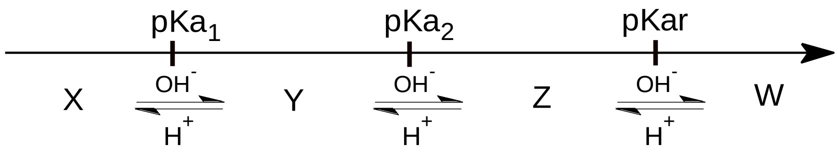
B	**يتفاعل مع حمض الفوسفوريك H_3PO_4 .**
C	**يتفاعل 1 مول منه مع 2 مول مع حمض كلور الماء .**
D	**pHi = 5.66**
F	$F \xrightarrow[\Delta]{OH^-} H_2N-CH_2-CH_3 + 2\,CO_2$

يعطى جدول الأحماض الامينية المكونة للبيبتيد ' P ' :

سيرين Ser	حمض أسبارتيك Asp	تيروزين Tyr	فينيل ألانين Phe	سيستيئين Cys	أرجينين Arg	
$-CH_2-OH$	$-CH_2-COOH$	$-CH_2-C_6H_4-OH$	$-CH_2-C_6H_5$	$-CH_2-SH$	$-(CH_2)_3-NH-C(=NH)-NH_2$	الجذر -R
2,21	1,88	2,20	1,83	1,96	2,17	pKa_1
9,15	9,60	9,11	9,13	10,28	9,04	pKa_2
//	3,65	10,07	//	8,18	12,48	pKa_R

1. **بالاعتماد على السندات ، حدد الصيغة نصف المفصلة للأحماض الآمينية F،E،D،C،B، A مع التعليل .**
2. **ما هي نتيجة تفاعل ' P ' مع كاشف بيوري وكزانتوبروتييك.**
3. **صنف الحمضين الامينيين A و C .**

4. يتأين الحمض الأميني (C) حسب تغير قيم الـ pH التالية :



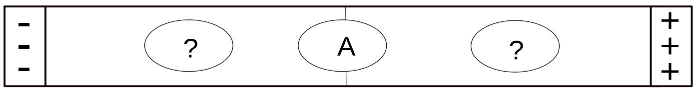
أ. أعط الصيغ نصف المفصلة لـ X , Y , Z , W .

ب. جد قيمة pH التعادل الكهربائي للحمض الاميني (C)

ت. ما هي الصيغة السائدة لـ (C) عند 5.6 .

ث. ما هي قيم الـ pH التي يهجر عندها هذا الحمض على شكل C^+ .

5. خضع مزيج من الأحماض الامينية (F+ C + A) للهجرة الكهربائية باستعمال محلول منظم ذو قيمة pH فتحصلنا على مخطط شريط الهجرة التالي :



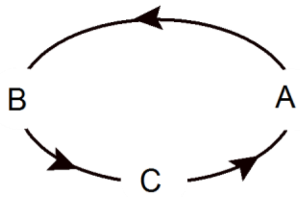
pH =?

أ. حدد قيمة pH المحلول المنظم.

ب. وضح في شريط الهجرة موقع والصيغة الأيونية التي تهجر بها الأحماض الامينية الثلاث A , C , F.

H : 1 g/mol C : 12 g/mol O : 16 g/mol KOH : 56 g/mol

التمرين الثالث : (7 ن)



I. يخضع 1mol من غاز الأكسجين O_2 (نعتبره غازمثالي) للتحولات الترموديناميكية التالية علما أن :

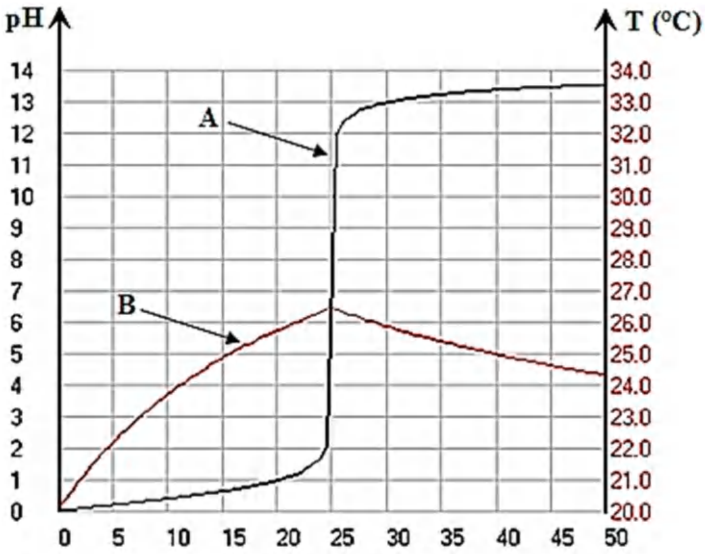
التحول	AB	BC	CA
	$\Delta U = 0$	$Q_{BC} = \Delta U_{BC}$	$Q_{CA} = nC_P\Delta T$

يعطى: $P_A = 4$ atm $P_B = 2$ atm $V_A = 5$ L $V_B = 10$ L

1. أعط اسم كل تحول.
2. أوجد المتغيرات $T_{A(K)}$ ، $T_{B(K)}$, $T_{C(K)}$, $V_{C(m^3)}$, $P_{C(Pas)}$.
3. مثل بيان $P = f(V)$ لمختلف تحولات الدورة الديناميكية باختيار سلم مناسب .
4. أحسب كل من : W_{AB} ، Q_{BC} ، ΔU_{CA} .
5. هل المبدأ الأول للديناميكا الحرارية محقق خلال هذه الدورة. علل ؟

R= 8.314 J/mol.K $Cp = \frac{5}{2}R$ 1atm = 1.01325 10^5 pas

II. بهدف تعيين الحرارة المولية لتعديل حمض كلور الماء بالصودا، نأخذ مسعر حراري ادياباتيكي مثالي الحرارية يحتوي على 25mL من محلول حمض كلور الماء $(H^+,Cl^-)_{aq}$ تركيزه $(1mol.L^{-1})$ نعايره بواسطة محلول هيد روكسيد الصوديوم $(Na^+,OH^-)_{aq}$ تركيزه $(1mol.L^{-1})$ فكان الحجم اللازم لنهاية تفاعل التعديل هو V_{bE}



الوثيقة (1)

تعطى الوثيقة (1) حيث :

- المنحنى A : $pH = f(V)$
- المنحنى B : يمثل $T = f(V)$

1. مستعينا بالوثيقة (1) :

أ. استنتج حجم التكافؤ V_{bE}.

ب. استنتج درجة الحرارة الابتدائية T_0 للمحلول.

ج. استخرج درجة حرارة التكافؤ (التوازن) Teq.

2. أحسب كمية الحرارة المبادلة خلال تفاعل التعديل.

3. أحسب الحرارة المولية للتعديل، و استنتج الأنطالبي المولي له.

نعتبر كتلة المحلول مساوية لكتلة الماء --- $\rho(H_2O) = 1\ g/cm^3$ --- $c_{eau}= 4.185\ J/g.K$

انتهى الموضوع الثاني

طلبتنا الأعزاء ! اجعلونا فخورين بكم.

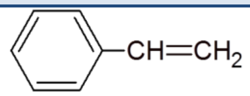
وفقكم الله في امتحان البكالوريا ☺

ﮒ أساتذة هندسة الطرائق ﮒ

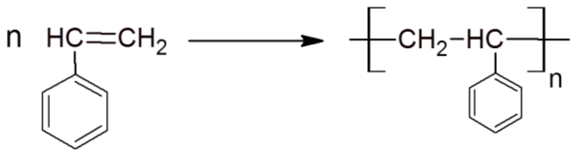
عناصر الإجابة * الموضوع الأول*

التمرين الأول — 5 ن

1. الصيغة نصف المفصلة للستيران: (0.25)

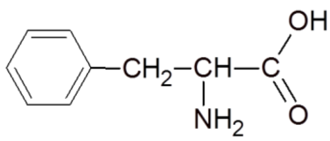


2. معادلة تحضير البولي ستيران: (0.25)



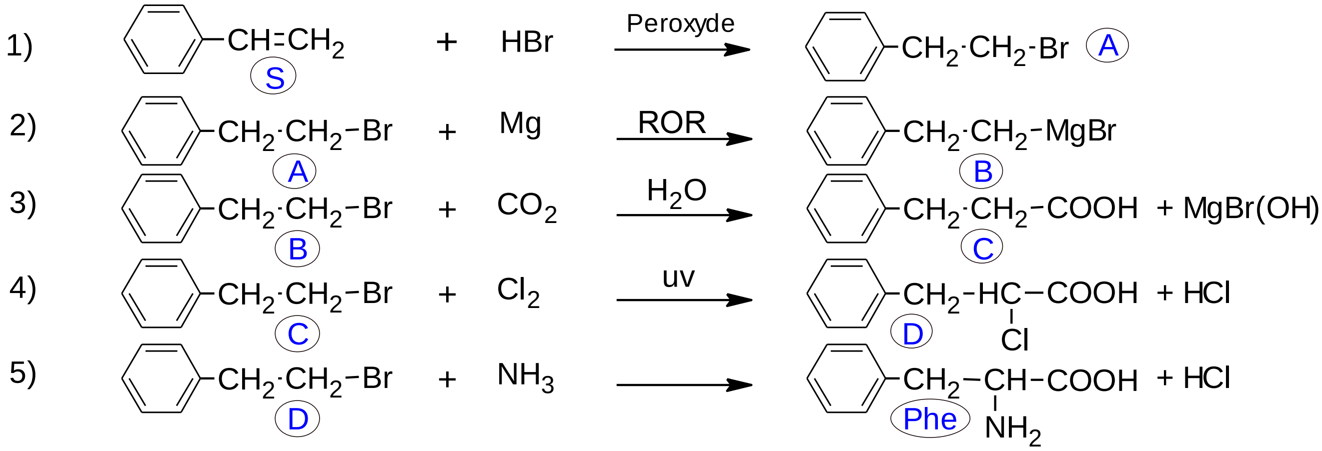
- نوع البلمرة: بلمرة بالضم (0.25)

3. الصيغة نصف المفصلة لـ Phe (0.25)

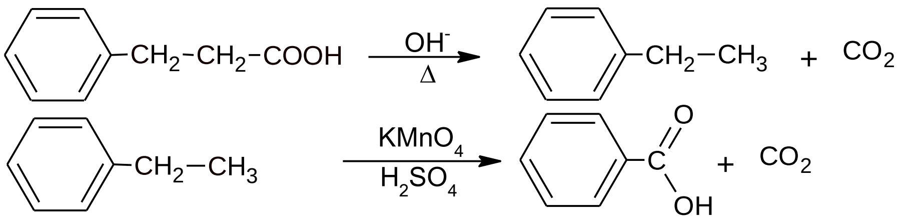


صنفه : حمض اميني حلقي عطري

4. التفاعلات : (0.5*4)



5. تحضير حمض البنزويك من C :



Acide benzoique

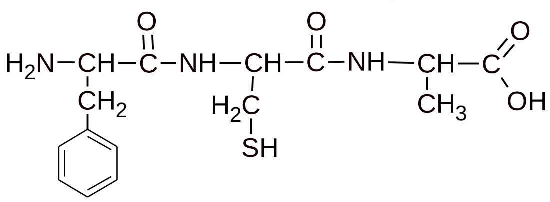
(0.25) (0.25)

6. التفاعل (4) ، صنفه : استبدال ، اسمه : هلجنة. (0.25*2)

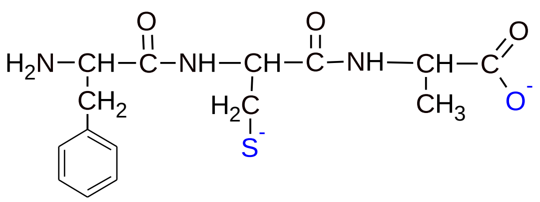
7. أ- حساب pKa_2 :

$$pHi = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2\,pHi - pKa_1 = 2(5,48) - 1.83 = 9,13$$ (0.25)

ب- الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الببتيد: فينيل الانيل سيستيئيل الانين. (0.25)



ت- الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الببتيد عند pH = 12: (0. 5)



التمرين الثاني : 5 ن

1. معادلة تحضير بروم الايثيل:

0.5*2
$$2KBr + H_2SO_4 \longrightarrow 2HBr + K_2SO_4$$
$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

2. الاجابة الصحيحة:

0.25 أ - الجهاز المستعمل هو جهاز التقطير العادي.

0.25 ب- دور حمض الكبريتيك في المرحلة الأولى : متفاعل لتحضير حمض البروم.

0.25 ت- دور حمض الكبريتيك في المرحلة الثانية : مذيب لتنقية بروم الايثيل المحضر .

0.25 ث- العملية التي تسمح بفصل طبقة بروم إيثيل عن الطبقة المائية هي : الابانة (سائلين غير متجانسين)

3. الاجابة الصحيحة مع التعليل:

أ- المتفاعل المحد هو :

0.25*2
$$n_{KBr} = \frac{m_{KBr}}{M_{KBr}} = \frac{20}{119} = \boxed{0.168 mol}$$

0.25
$$n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH\,(pure)}}{M_{C_2H_5OH}}$$

$$m_{C_2H_5OH\,(pure)} = \rho_{C_2H_5OH} . v_{C_2H_5OH\,(pure)}$$

$$\Rightarrow d° = \frac{v_{C_2H_5OH\,(pure)}}{v_{C_2H_5OH\,(sol)}}.100 \Rightarrow v_{C_2H_5OH\,(pure)} = \frac{d°.v_{C_2H_5OH\,(sol)}}{100}$$

$$\Rightarrow d = \frac{\rho_{C_2H_5OH}}{\rho_{H_2O}} \Rightarrow \rho_{C_2H_5OH} = \rho_{H_2O}.d$$

0.25
$$\Rightarrow m_{C_2H_5OH\,(pure)} = \rho_{C_2H_5OH} . v_{C_2H_5OH\,(pure)} = \frac{\rho_{H_2O} \times d \times d° \times v_{C_2H_5OH\,(sol)}}{100}$$

0.25
$$\Rightarrow n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH\,(pure)}}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{\rho_{H_2O} \times d \times d° \times v_{C_2H_5OH\,(sol)}}{100.M_{C_2H_5OH}} = \frac{1 \times 0,8 \times 95 \times 30}{100.46} = \boxed{0.495 mol}$$

$$n_{C_2H_5OH} - X_f = 0 \Rightarrow X_f = n_{C_2H_5OH} = 0.49 \text{ mol}$$

$$n_{KBr} - X_f = 0 \Rightarrow X_f = n_{KBr} = 0.168 \text{ mol}$$

0.25 $X_{f\,(C_2H_5OH)} \succ X_{f\,(KBr)}$ منه بروم البوتاسيوم هو المحد

ب- كتلة بروم الايثيل التجريبية النقية المتحصل عليها هي :

0.25*2
$$\rho = \frac{m_{p(C_2H_5Br)}}{v} \Rightarrow m_{p(C_2H_5Br)} = \rho . v_{p(C_2H_5Br)} = 1.46 \text{ x } 8.40 \Rightarrow m_{p(C_2H_5Br)} = \boxed{12.2 g}$$

4. المردود:

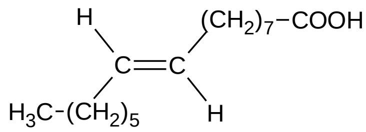
$C_2H_5\text{-}OH + KBr$	$\longrightarrow$	$C_2H_5\text{-}Br$
1mol	$\longrightarrow$	1mol
M(KBr)	$\longrightarrow$	$M(C_2H_5Br)$
m(KBr)	$\longrightarrow$	$m_{Th}(C_2H_5Br)$

0.5*2
$$m_{th(C_2H_5Br)} = \frac{m_{KBr}.M_{C_2H_5Br}}{M_{KBr}} = \frac{20.109}{119} = \boxed{18,32 g} \quad Rend = \frac{m_p}{m_T} \text{x}100 = \frac{12.2}{18.32} \text{x}100 \Rightarrow \boxed{Rend = 66.6\%}$$

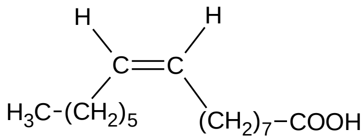
التمرين الثالث — 5 ن

0.25 — 1. نوع التماكب : تماكب هندسي ، تمثيل متماكباته .

0.5



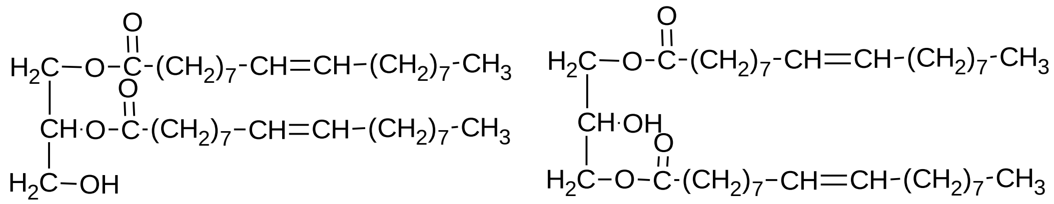
Trans



Cis

2. الصيغ نصف المفصلة لـ DG

0.25*2



3. أ. ايجاد الصيغة النصف مفصلة للاحماض A,B,C:

TG + 3H_2O ⟶ Glycérol + A + 2B

الصيغة نصف المفصلة لـ C

$$M_D = M_{C_nH_{2n}O_2} = 12n + 2n + 32 \rightarrow 100\%$$

$$12n \rightarrow 68.35\%$$

$$12n.100 = (14n+32)68.35 \Rightarrow 1200n - 956.9n = 2187.2$$

0.25 — $$\Rightarrow n = 9 \Rightarrow C_9H_{18}O_2 \Rightarrow CH_3-(CH_2)_7-COOH$$

الصيغة نصف المفصلة لـ D

$$n_D = \frac{n_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{m_D}{M_D} = \frac{m_{NaOH}}{2M_{NaOH}}$$

0.25 — $$M_D = \frac{m_D \times M_{NaOH}}{m_{NaOH}} = \frac{2\times1\times40}{0.426} = \boxed{187.79g/mol}$$

$$\Rightarrow M\left(HOOC-(CH_2)_x-COOH\right) = 187.79g/mol$$

$$\Rightarrow 2M_{COOH} + (M_C + 2M_H)x = 187.79g/mol$$

0.25 — $$\Rightarrow 2.45 + 14x = 187.79 \Rightarrow x = 7 \Rightarrow HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

الصيغة نصف المفصلة لـ B

0.25 — $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ (B) $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4}$ $H_3C-(CH_2)_7-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$

الصيغة نصف المفصلة لـ A

استنتاج الكتلة المولية لـ TG :

$Is \rightarrow 1g$

$3M_{KOH} \rightarrow M_{TG}$

0.25 — $$M_{TG} = \frac{3M_{KOH}}{Is} = \frac{3.56.10^3}{195.8} = \boxed{858g/mol}$$

استنتاج عدد الروابط المضاعفة لـ TG :

$Ii \rightarrow 100g$

$xM_{I_2} \rightarrow M_{TG}$

0.25 — $$x = \frac{Ii.M_{TG}}{100.M_{I_2}} = \frac{59.20\times858}{100.127.2} = \boxed{2}$$

منه الكتلة المولية لـ A

$$Glycérol + 2B + A = TG + 3H2O$$

$$M_A = M_{TG} + 3M_{H2O} - 2M_B - M_{Glycérol}$$

$$M_{Glycérol} = 92g/mol \qquad M_{H2O} = 18g/mol$$

$$\boxed{M_B = M_{CnH2n-2O2} = M_{C18H34O2} = 282g/mol}$$

$$M_A = 858 + 3\times 18 - 2\times 282 - 92 = 256g/mol$$

بما أن TG يحتوي على مولين من B (يحتوي على رابطة) فان الحمض الدهني A مشبع صغته العامة CnH2nO2

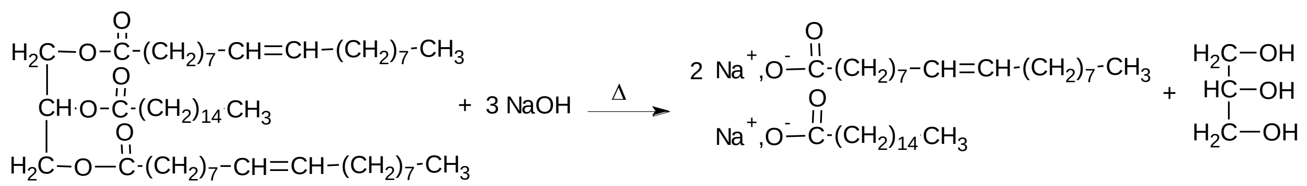
$$M_A = M_{C_nH_{2n}O_2} = 256g/mol$$

$$12n + 2n + 32 = 256 \Rightarrow n = 16$$

0.25 $\Rightarrow \boxed{A \quad \Rightarrow C_{16}H_{32}O_2 \Rightarrow CH_3-(CH_2)_{14}-COOH}$

0.25 ت- عدد الصيغ هي 2 .

ث-

0.25 

د-

$$I_{S_X} = \frac{44}{100} Ie_{DG} + \frac{52}{100} Ie_{TG} + \frac{1}{100} Ia_A + \frac{3}{100} Ia_E$$

0.25 $M_{DG} = M_{Gly} + 2M_{C_{18}H_{34}O_2} - 2M_{H_2O} = 92 + 2(12.18 + 34 + 32) - 2.18 = \boxed{620g/mol}$

$$M_E = M_{C_{16}H_{30}O_2} = 254g/mol$$

$$M_{palmitique(A)} = M_{C_{16}H32O_2} = 256g/mol$$

$$\Rightarrow Ie_{DG} = Is_{DG} \quad // \quad Ia_{DG} = 0$$

$$Ie_{DG} \to 1g$$

$$2M_{KOH} \to M_{DG}$$

0.25 $Ie_{DG} = \frac{2M_{KOH}}{M_{DG}} = \frac{2.56}{620} = \boxed{180.64}$

$$\Rightarrow Ie_{TG} = Is_{TG} \quad // \quad Ia_{TG} = 0$$

$$Ie_{TG} \to 1g$$

$$3M_{KOH} \to M_{TG}$$

0.25 $Ie_{TG} = \frac{3M_{KOH}}{M_{TG}} = \frac{3.56.10^3}{858} = \boxed{195.80}$

$$\Rightarrow Ia_A \quad Ia_A \to 1g$$

$$M_{KOH} \to M_A$$

0.25 $Ia_A = \frac{M_{KOH}}{M_A} = \frac{56.10^3}{256} = \boxed{218.75}$

الأساتذة: تراك/بوطيش/عبادني/عبد اللطيف/يعقوب/بن يعقوب/ قدام/بوحبيلة/شاية/سعودي/موالدي/تغراست/مالوعجمي/غضابنة

0.25	$Ia_E \rightarrow 1g$ $M_{KOH} \rightarrow M_E$ $Ia_E = \frac{M_{KOH}}{M_E} = \frac{56.10^3}{254} = \boxed{220.47}$
0.25	$I_{S_X} = \frac{44}{100}180,64 + \frac{52}{100}190.80 + \frac{1}{100}218.75 + \frac{3}{100}220.47 = \boxed{195,80}$
5ن	**التمرين الرابع :**

1. إيجاد القيمة ΔH_1° حسب قانون Hess لدينا:

$\Delta H_1^\circ = \sum \gamma_i \, \Delta H_{f\ produits} - \sum \gamma_i \, \Delta H_{f\ réactifs}$

0.25 $\Delta H_1^\circ = \Delta H_{f\ C_2H_{6(g)}}^\circ - \Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}}^\circ - \Delta H_{f\ H_{2(g)}}^\circ$

$\Delta H_1^\circ = -84,68 - 52,3 - 0$

0.25 $\boxed{\Delta H_1^\circ = -136,98\ kJ/mol}$

ب. حساب الحرارة المولية عند حجم ثابت:

$\Delta n_g = \sum n_{g_{produits}} - \sum n_{g_{réactifs}}$

$\Delta n_g = 1-2$

$\boxed{\Delta n_g = -1\ mol}$

0.25 $Q_v = \Delta U = \Delta H_1^\circ - \Delta n_g . R . T$

0.25 $Q_v = -136,98 . -(-1) . 8,314 . 10^{-3} . 298$

0.25 $\boxed{Q_v = \Delta U = -134,502\ kJ/mol}$

.1 حساب انطالبي تفاعل احتراق الايثن ΔH_{comb}° عند 25°C :

0.25 $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$

$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)} \qquad \Delta H_1^\circ = -136,98\ kJ/mol$

$(-1)\times (\ H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_2^\circ = -242\ kJ/mol)$

$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2} O_{2(g)} \rightarrow 3H_2O_{(l)} + 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H_3^\circ = -1559,32\ kJ/mol$

$(-1)\times (\ H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_{liq(H_2O)}^\circ = -44\ kJ/mol)$

0.25 $\Delta H_r^\circ = \Delta H_{comb}^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_{liq(H_2O)}^\circ = -136,98 + 242 - 1559,32 + 44$

0.25 $\boxed{\Delta H_{comb}^\circ = -1410,3\ kJ/mol}$

.2 اذا علمت ان انطالبي احتراق الايثن عند درجة حرارة ΔH_T =-1314,78 kJ/mol هي حيث:

0.25 $C_2H_{4(g)} + 3\ O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2CO_{2(g)}$

✓ إيجاد قيمة T مع (T > Tvap (H_2O)) :

لدينا H_2O تتغير حالته من السائلة الى الغازية عند T_{VAP} = 373K ومنه علاقة كرشوف كالتالي :

0.25 $\Delta H_T = \Delta H_{T_O} + \int_{298}^{373} \Delta C_{P_1} dT + 2\ \Delta Hvap\ (H_2O) + \int_{373}^{T} \Delta C_{P_2} dT$

$\Delta C_P = \sum \gamma_i \, C_{P\ produits} - \sum \gamma_i \, C_{P\ réactifs}$

0.25 $\Delta C_{P_1} = (2.M_{H2O}.Cp_{H2O}\ (l) + 2.M_{CO2}.Cp_{CO2}\ (g)\ ) - (\ M_{C2H4}.Cp_{C2H4}\ (g) + 3.M\ O_2\ .Cp_{O2}\ (g)\ )$

$\Delta C_{P_1} = (2 \times 18. \times 4,18 + 2 \times 44 \times .0,86\ ) - (28 \times (15,5) + 3 \times 32 \times 0,92)$

0.25 $\boxed{\Delta C_{P_1} = 94,44\ J/K\ .\ mol}$

$\Delta C_{P_2} = (2.M_{H2O}.CpH_2O\ (g) + 2.M_{CO2}.Cp_{CO2}(g)\ ) - (\ M_{C2H4}.Cp_{\ C2H4}\ (g) + 3.M_{\ O2}\ .Cp_{O2}(g)\ )$

$\Delta C_{P_2} = (2 \times 18. \times 1,86 + 2 \times 44 \times .0,86\ ) - (28 \times (15,5) + 3 \times 32 \times 0,92)$

0.25 $\boxed{\Delta C_{P_2} = 10,92\ J/K\ .\ mol}$

0.25 $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_{P_1}(373-298) + 2\Delta H_{vap}(H_2O) + \Delta C_{P_2}(T-373)$

$$T = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{T_0} - \Delta C_{P_1}(373-298) - 2\Delta H_{vap_{H2O}}}{\Delta C_{P_2}} + 373$$

$$T = \frac{-1314{,}78\ 10^{+3} + 1410{,}3\ 10^{+3} - 94{,}44.(373-298) - 2\ .\ 44\ .\ 10^{+3}}{10{,}92} + 373$$

0.25 **T= 413 K = 140°C**

3. بالاعتماد على معطيات الجدول ، حساب $\Delta H_f\ C_2H_{4(g)}$ عند 298k :

لدينا: $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 2CO_{2(g)}$

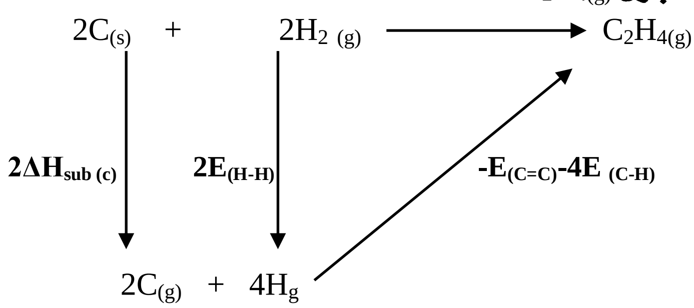
0.25 $\Delta H_r^0 = \Delta H^\circ_{comb} = 2\Delta H_{f\ H_2O_{(l)}} + 2\Delta H_{f\ CO_2(g)} - \Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}} - 3\Delta H^\circ_{f\ O_{2(g)}}$

$\Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}} = 2\Delta H_{f\ H_2O_{(l)}} + 2\Delta H_{f\ CO_2(g)} - \Delta H^\circ_{comb} = 2(-286) + 2(-393) + 1410{,}3$

0.25 $\Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}} = 52{,}3\ kJ/mol$

4. حساب طاقة تشكل الرابطة C=C في الجزئ $C_2H_{4(g)}$:

0.25



0.25 $\Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}} = 2\Delta H^\circ_{sub\ (c)} + 2E_{(H-H)} - E_{(C=C)} - 4E_{(C-H)}$

$E_{(C=C)} = 2\Delta H_{sub\ (c)} + 2E_{(H-H)} - \Delta H_{f\ C_2H_{4(g)}} - 4E_{(C-H)}$

$E_{(C=C)} = 2(717) + 2(436) - 4(413) - 52{,}3$

$E_{(C=C)} = 601.7\ kJ/mol = \Delta H_{d(c=c)}$

0.25 $\Delta H_{f(c=c)} = -\Delta H_{d(c=c)} = -601.7\ kJ/mol$

عناصر الإجابة * الموضوع الثاني *

التمرين الأول — 6 ن

1- إيجاد الصيغة العامة لـ X :

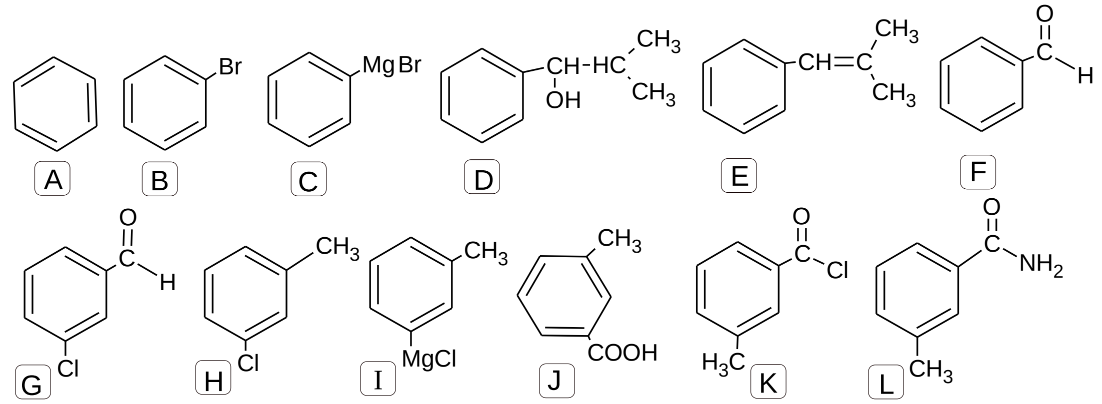
بما أن المركب X يتفاعل مع كاشف طولنز فهو سيتون و صيغته العامة من الشكل: $C_nH_{2n}O$

0.25 2× $\frac{16.1}{0\%} = \frac{M}{100\%} \rightarrow M = \frac{1600}{22.22} = 72g/mol$

$M = 14n + 16 = 72 \rightarrow n = \frac{72-16}{14} = 4 \rightarrow C_4H_8O_2$

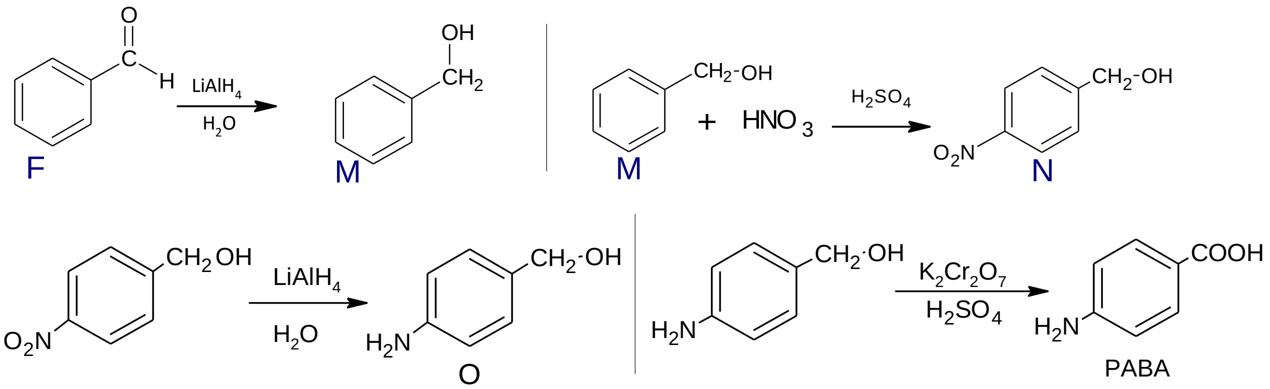
2- إيجاد الصيغ نصف مفصلة للمركبات المجهولة :

0.25 × 12



3- كتابة سلسلة التفاعلات مع إيجاد صيغ M , N ,O, PABA .

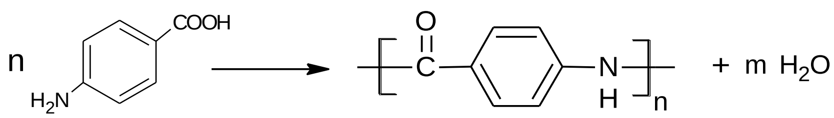
0.25 × 4



4- بلمرة المركب PABA تعطي المركب M :

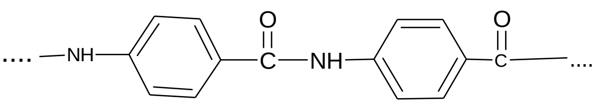
أ. معادلة البلمرة الحادثة نوعها : بلمرة بالتكاثف

0.25 0.5



ب. مقطع وسطي مكون من وحدتين .

0.25



ت. حساب درجة البلمرة لهذا البوليمر :

0.25 $n = \frac{M_{poly}}{M_{mono}} \Rightarrow M_{mono\,(C_7H_5ON)} = 7M_{(C)} + 5M_{(H)} + M_{(O)} + M_{(N)} = 119g/mol$

0.25 $\Rightarrow n = \frac{142800}{119} = 1200$

التمرين الثاني : 7 ن

I. 1- ايجاد الصيغة النصف مفصلة للحمضين A,B:

أ- إيجاد صيغة A : بما ان A لا يتفاعل مع الـ $KMnO_4$ في وسط حمضي فهو حمض مشبع صيغته من الشكل $C_nH_{2n}O_2$

1mol (A) → 1mol (KOH)

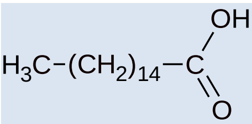
M(A) → $M_{(KOH)}$

m(A) → $m_{(KOH)}$

$$M(A)=\frac{M(KOH)\times10^3}{m_{KOH}}=\frac{56\times10^3}{218{,}7}=256g/mol$$

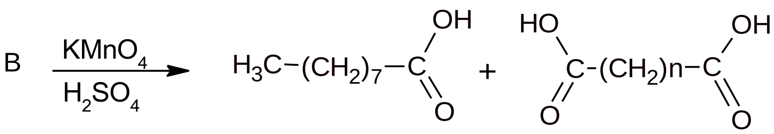
A : $C_nH_{2n}O_2$ → M(A) =14n + 32 = 256 → n=16

و عليه الصيغة نصف المفصلة لـ A هي :

0.25 

A : $C_{16}H_{32}O_2$

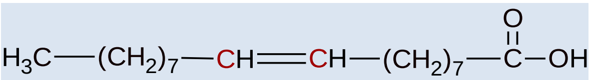
ب- إيجاد صيغة B : لدينا



ايجاد n:

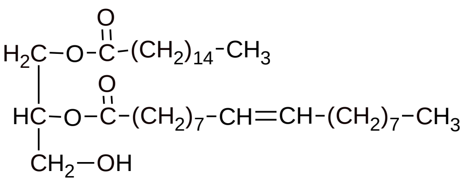
M=14n+90 =188 → **n=7**

و منه نستنتج أن صيغة B هي :

0.25 

B : $C_{18}H_{34}O_2$

2- الصيغة النصف مفصلة لثنائي غليسيريد DG:

0.25 

3- حساب قرينة التصبن Is وقرينة اليود Ii لثنائي غليسيريد DG:

أ- حساب Is :

1mol (DG) → 2mol (KOH)

M(A) → $2M_{(KOH)}$

1g → $I_S .10^{-3}$

$$I_s=\frac{2\times M(KOH)\times10^3}{M_{DG}}$$

$M_{DG}=-2M_{H2O}+M_{Gly}+M_A+M_B$ → $M_{DG}+2M_{H2O}=M_{Gly}+M_A+M_B$

M(A) = 256g/mol , M(B) = 282 g/mol , M(Gly) = 92g/mol

$$M_{DG}=92+256+282-(2\times18)=\mathbf{594g/mol}$$

0.25 $I_s=\frac{2\times10^3\times56}{594}=188.55$

ب- حساب Ii :

1mol (DG) → 1mol (I_2)

$M_{(A)}$ → 1M(I_2)

100g → I_i

0.25

$$I_i = \frac{M(I_2) \times 100 \times n}{M_{DG}} = \frac{254 \times 100 \times 1}{594} = \mathbf{42,76}$$

4- أ- حســاب قرينة الحموضة $Ia_{(C)}$ للحمض الدهني C:

$$I_S(Y) = \frac{97}{100} I_S(DG) + \frac{3}{100} I_a(C) \rightarrow I_a(C) = \frac{I_S(Y) - 0,97 I_s(DG)}{0,03}$$

0.25

$$Ia\ (C) = \frac{189.45 - (0,97 \times 188.55)}{0,03} = \mathbf{218.55}$$

ب-إيجاد الصيغة النصف مفصلة للحمض الدهني C :

1mol (C) → 1mol (KOH)
M(C) → 1M(KOH)
1g → $I_S .10^{-3}$

$$M(C) = \frac{1 \times M(KOH) \times 10^3}{Is}$$

$$M_{(C)} = \frac{56 \times 10^3}{218.55} \rightarrow \mathbf{M_C = 256 g/mol}$$

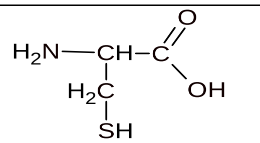
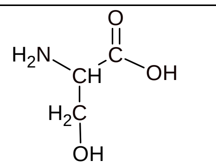
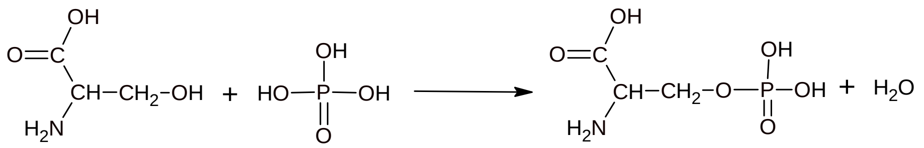
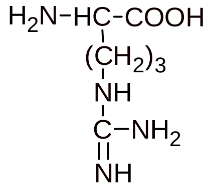
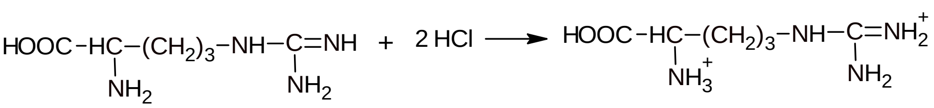
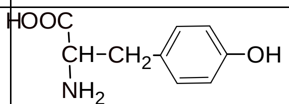
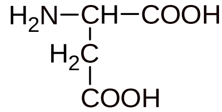
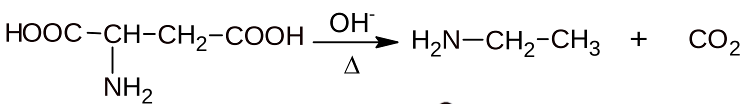
M(C) =14n+32 =256 → n =16

0.25

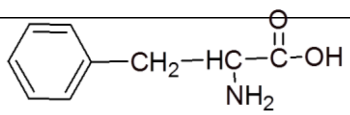
C : $C_{16}H_{32}O_2$ $H_3C—(CH_2)_{14}—C(=O)—OH$

II-1- تحديد A,B,C,D,E,F مع التعليل:

0.25*6

A		السيستئين لأنه يشكل رابطة كبريتية (جسر كبريتي) في البيبتيد (P)
B		السيرين لأنه تتفاعل مجموعة الـ (OH) للسيرين مع ح الفوسفور فيتشكل فوسفوسيرين 
C		الأرجينين 
D		$PH_i = \frac{PKa1 + PKa2}{2} = \frac{2,21 + 9,15}{2} = 5,66$
F		حمض الأسبارتيك 

و منه الحمض الأميني المتبقي هو E : فنيل الألانين phe



2. نتيجة تفاعل الببتيد P مع :

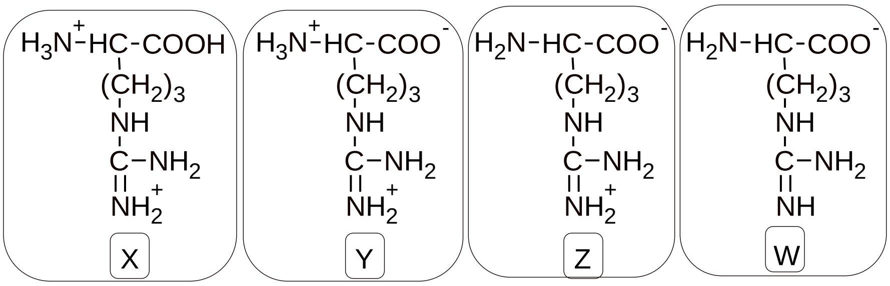
0.25 *2
- كاشف بيوري : نتيجة إيجابية (+) وذلك بظهور لون بنفسجي .
- كاشف كزانتوبروتيك : نتيجة إيجابية (+) وذلك بظهور لون برتقالي .

3. تصنيف الحمضين A ; C

0.25 *2
الحمض A : حمض أميني خطي كبريتي .
الحمض C : حمض أميني خطي قاعدي .

-5 أ- الصيغ نصف المفصلة لـ X ;Y ;Z ;W

0.25 *4

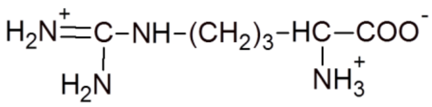


ب-ايجاد قيمة pHi للحمض الاميني C (الأرجينين) :

0.25 $PH_i = \frac{PKa2 + PKaR}{2} = \frac{9,04 + 12,48}{2} = 10,76$

ت- الصيغة السائدة عند pH=5,6:

0.25 $pH_e = \frac{PKa1+PKa2}{2} = \frac{2,17+9,04}{2} = 5,6$ ⟵



100%

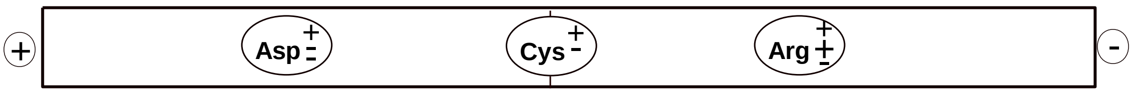
0.25 ث- قيم الـpH التي يهاجر بها على شكل C^+: **$pH_e \leq pH < pHi$**

-5 أ- تحديد قيمة pH المحلول المنظم :

0.25 $pH_i(Cys) = \frac{PKa1+PKaR}{2} = \frac{1,96+8,18}{2} = 5,07$ → **pH=5,07**

ب- شريـــط الهجرة الكهربائية :

0.25 3*



$pH_{\text{electrophorèse}} = pHi_{(Cys)} = 5.07$

التمرين الثالث : 7 نقاط

.I

1. اعطاء اسم كل تحول:

0.25 × 3
- A → B: تحول عند درجة حرارة ثابتة T^{cste} (تحول ايزوثارم T. Isotherme).
- B → C: تحول عند حجم ثابت V^{cste} (تحول ايزوكور T. Isochore).
- C → A: تحول عند ضغط ثابت P^{cste} (تحول ايزوبار T. Isobare).

2. ايجاد $T_{A(K)}, T_{B(K)}, T_{C(K)}, V_{C(m^3)}, P_{C(Pa)}$.

من قانون الغازالمثالي:

0.25 عند النقطة (A): $P_A.V_A = n.R.T_A$

$$T_A = \frac{P_A.V_A}{n.R} = \frac{4 \times 1.01325 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{1 \times 8.314} = 243.754\ K$$

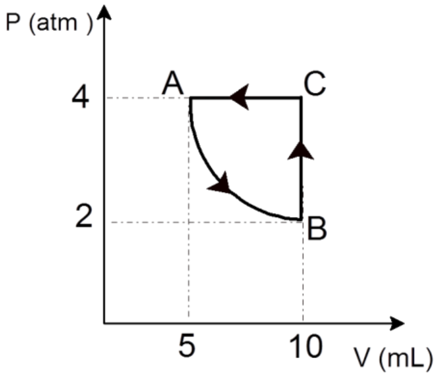
0.25 عند النقطة (B): التحول B → A ؛ تحول عند T^{cste} $T_A = T_B = 243.754K$

0.25 التحول B → C: تحول عند V^{cste} $V_B = V_C = 10\ L$

التحول A → C : تحول عند P^{cste} $P_A = P_C = 4\ atm$ — 0.25

$$T_C = \frac{P_c . V_c}{n . R} = \frac{2 \times 1.01325 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{1 \times 8.314} = \mathbf{487.490\ K}$$ — 0.25

3. تمثيل البيان $pH = f(V)$: — 0.25 × 3



4. حساب كل من W_{AB}، Q_{BC}، ΔU_{CA}:

التحول A → B: تحول عند T^{cste}

$$W_{AB} = -nRTln\frac{V_B}{V_A} = -1 \times 8.314 \times 243.745 ln\frac{10}{5} = \mathbf{-1404.65\ J}$$ — 0.25 × 2

التحول C → B: تحول عند V^{cste}

$$Q_{BC} = nC_V\Delta T = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (487.49 - 243.745) = \mathbf{3039.743\ J}$$ — 0.25 × 2

$$C_P = \frac{5}{2}R \qquad C_P - C_V = R \qquad \Rightarrow \qquad C_V = \frac{3}{2}R$$ — 0.25

التحول A → C : تحول عند P^{cste} — 0.25

$$\Delta U_{CA} = nC_V\Delta T = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (243.745 - 487.49) = \mathbf{-3039.743\ J}$$ — 0.25

5. نعم المبدأ الأول للديناميكا الحرارية محقق خلال هذه الدورة.

التعليل:

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$$ — 0.25

$$\Delta U_{cycle} = 0 + 3039.743 + (-3039.743)$$ — 0.25

$$\boldsymbol{\Delta U_{cycle} = 0J}$$

.II

1.أ. استنتاج حجم التكافؤ V_{bE}: $V_{bE} = 25mL$ — 0.25

1.ب. استنتاج درجة الحرارة T_0: $T_0 = 20°C$ — 0.25

1.ج. استنتاج درجة حرارة التوازن T_{eq}: $T_{eq} = 26.5°C$ — 0.25

2. حساب كمية الحرارة المبادلة خلال تفاعل التعديل — 0.25

$$\sum Qi = 0 \Rightarrow Q_{Cal} + Q_{NaOH} + Q_{HCl} + Q_{neut} = 0$$

$$m_{NaOH} . c_{H2O} . \Delta T + m_{HCl} . c_{H2O} . \Delta T + Q_{neut} = 0$$

نعتبر كتلة المحلول مساوية لكتلة الماء

$$(m_{NaOH} + m_{HCl}) . c_{H2O} . \Delta T + Q_{neut} = 0$$

$$Q_{neut} = -(m_{NaOH} + m_{HCl}) . c_{H2O} . \Delta T$$

$$Q_{neut} = -(25 + 25) . 4.185 . (26.5 - 24)$$

$$\mathbf{Q_{neut}} = -1360.125$$ — 0.25

3.حساب الحرارة المولية للتعديل، و استنتاج الأنطالبي المولي له:	
$Q \;=\; \frac{Q}{\quad}$ ________	0.25
$Q_P = -54.405\ kJ$ ⇨ $Q_P \quad \Delta H_{neut} \quad kJ/mol$	0.25

والله ولي التوفيق